

SU496712

Publication number: SU496712

Publication date: 1975-12-25

Inventor:

Applicant:

Classification:






- international: B01J23/00; B01J23/40; B01J23/46; C01B7/01;
C07B61/00; C07C1/00; C07C1/26; C07C1/30;
C07C11/00; C07C13/02; C07C15/00; C07C15/24;
C07C67/00; B01J23/00; B01J23/40; B01J23/46;
C01B7/00; C07B61/00; C07C1/00; C07C11/00;
C07C13/00; C07C15/00; C07C67/00; (IPC1-7):
C07C9/00; C07C11/00

- european: B01J23/40; B01J23/46D; C01B7/01; C07C1/26

Application number: SU19721861750 19721222

Priority number(s): DE19712164074 19711223

Also published as:

 US3892818 (A1)
 NL7217388 (A)
 LU66716 (A)
 JP48068502 (A)
 GB1400529 (A)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for SU496712

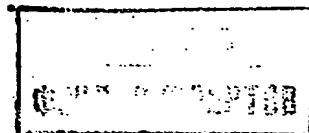
Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



Государственный комитет
Совета Министров СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(11) 496712



(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 22.12.72 (21) 1861750/23-4

(32) Приоритет 23.12.71

(31) Р 2164074.4 (33) ФРГ

(43) Опубликовано 25.12.75 Бюллетень № 47

(45) Дата опубликования описания 14.05.76

(51) М. Кл.

С 07с 9/00

С 07с 11/00

(53) УДК 547.21(088.8)
547.31(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Герхард Шарфе и Рольф-Эрнст Вильгельмс (ФРГ)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Байер АГ" (ФРГ)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПАРАФИНОВЫХ И ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

1

Изобретение относится к способам получения парафиновых и олефиновых углеводородов, в частности парафиновых и олефиновых углеводородов с числом атомов углерода 3-6, находящихся разнообразное применение как промежуточные в промышленности основного органического синтеза, как растворители и для других целей.

В ряде производств химической технологии получают в качестве побочных продуктов хлоруглеводороды, которые подлежат уничтожению (обычно сжиганием), причем это связано с техническими трудностями и значительными расходами. Однако эти хлоруглеводороды могут быть превращены в соответствующие парафиновые и олефиновые углеводороды, являющиеся ценными продуктами промышленности основного органического синтеза.

Известен способ получения парафиновых, олефиновых и ароматических углеводородов, в том числе и с числом атомов углерода 3-6, путем гидрирования соответствующих хлоруглеводородов водородом

2

при 350-550°C в присутствии катализатора гидрирования (CuCl).

Однако неполное удаление хлора из хлоруглеводородов и получение не полностью лишенных хлора углеводородов делает процесс недостаточно эффективным.

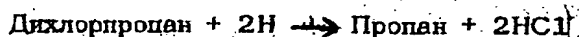
С целью повышения эффективности процесса, предлагается использовать в качестве катализатора родий на носителе и вести процесс при 180-350°C.

Соотношение водород: хлорпроизводные углеводородов при каталитическом превращении может меняться в широких пределах. Можно применять, например, количество водорода, соответствующее 0,1-100 атомам водорода на 1 атом хлора. Возможно, например, применение водорода в количестве, соответствующем 1-10 атомам водорода на 1 атом хлора, но также и 2-5 атомам водорода на 1 атом хлора.

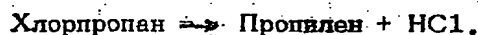
Работу можно вести так, чтобы оставшийся газ содержал 1-80 мол. % водорода, например 20-60 мол. %. Не превращенный водород после отделения хлористо-

го водорода и не содержащий хлоруглеводородов можно полностью или частично возвращать в реакцию.

Каталитическое превращение хлорпроизводных углеводородов может быть осуществлено по общим реакциям, при которых водород вводят в реакцию обменного разложения по уравнению



Превращение можно осуществлять также путем реакций, при которых водород не вводят в реакцию обменного разложения, например



В этих случаях выгодно на 1 атом хлора использовать небольшие количества водорода, например 0,1–2 атома водорода.

Для проведения реакции можно применять чистые хлоруглеводороды, а также смеси различных хлорпроизводных углеводородов.

Реакцию обменного разложения можно осуществлять при 50–500°C, можно работать, например, при 100–400°C, но выгоднее при 150–350°C. Реакцию обменного разложения можно проводить при нормальном, пониженном или повышенном давлении. Пригодными давлениями являются давления, например, 1–10 атм. Следует выбирать такой режим температуры и давления, чтобы исходная смесь в начале реакции находилась в газовой фазе. Выгодно проводить реакцию в отсутствие кислорода. Исходный водород может быть чистым водородом, например электролитическим водородом.

Возможно, однако, применение смесей водорода с инертными газами, такими, как метан, аргон, азот, например водородных фракций, получаемых при каталитическом или термическом превращении минерального масла. Допустимо также использование водорода, содержащего хлоруглеводороды. Исходные продукты применяют в безводном состоянии, можно употреблять продукты, содержащие небольшие количества воды, например, в зависимости от растворимости воды при комнатной температуре в применяемых хлоруглеводородах. Во избежание коррозии при техническом проведении способа выгодно в качестве исходных материалов применять безводные или фактически безводные продукты.

Из катализаторов выгодны такие, которые содержат, по меньшей мере, каталитическое количество родия в виде соединения или в качестве металла. Целесообразно применять родий на носителе. Возможно употреблять катализаторы на

носителях, содержащие родий в виде соединения или в качестве металла. Родий может быть в катализаторе единственным каталитически действующим компонентом, возможно, однако, применение катализаторов, которые, кроме родия, включают и другие металлы или металлические соединения, например металлы или соединения палладия, платины, рутения, иридия, железа, кобальта, никеля, меди, золота, ванадия, хрома, молибдена, вольфрама. Катализатор, кроме того, может содержать соединения различных элементов, например соли или гидроокиси, или карбоксилаты, такие как ацетаты щелочных и щелочноземельных металлов, а также соли или окиси алюминия, бора и титана. Для получения катализаторов можно использовать различные носители, например окись алюминия, кремниевую кислоту, силикат алюминия, шпинели, активированный уголь, двуокись титана. Выгодно в качестве носителя применять соединения, химически устойчивые к воздействию галогидводородных кислот. Носители могут обладать самыми различными физическими свойствами, удельная поверхность, например, может быть 1–500 м²/г.

При получении содержащих родий катализаторов можно употреблять самые различные соединения родия, например гидроокись родия (III), хлорродидат калия, хлорродидат аммония, гидроокись родия, ацетат родия (III), хлоргидрат родия (III), сульфат родия, фосфат родия, нитрит натрия родия. В случаях, когда необходимы не содержащие галогенов соединения родия, можно, например, хлоргидрат родия (III) сначала в водном растворе подвергать реакции обменного разложения с гидроокисью натрия, осаждают гидроокись родия и после вымывания для устранения водорастворимых галогенных соединений подвергать реакции обменного разложения с уксусной кислотой, получая раствор ацетата родия в уксусной кислоте.

Получать содержащие родий катализаторы можно различными способами. Носитель пропитывают водным раствором хлоргидрата родия (III) или уксуснокислым, или водным раствором ацетата родия и затем высушивают. Полученные таким образом катализаторы непосредственно применяют для реакции обменного разложения, их можно, однако, химической или термической обработкой сначала превращать в другие соединения. После пропитки хлоргидратом родия (III) и высушивания их можно, например, пропитывать раствором гидроокси-

си щелочного металла, например гидроокиси натрия или калия, и на носителе достигать превращения в гидроокись родия. Полученный таким образом катализатор путем промывки водой можно освобождать от соединений хлора, затем высушивать и применять при реакции. После пропитки раствором ацетата родия и высушивания путем термического нагревания ацетат родия можно разлагать и получать катализатор, который содержит окись родия на носителе. Если родий должен применяться в виде металла, тогда носитель, пропитанный соединением родия или соединением, полученным химической или термической обработкой, например хлорид родия, окись родия, гидроокись родия, ацетат родия, с помощью восстановителя, например обработкой водородом, можно восстанавливать в металл. Для реакции можно применять также катализаторы, содержащие соединения родия, и при последующем превращении с водородом в реакторе восстанавливать в металлический родий. Если катализаторы, кроме родия, должны содержать другие металлы или металлические соединения, то их можно получать, например, так. Носитель пропитывают раствором солей родия и других солей металлов, таких, как хлорид натрия-палладия, тетрахлорзолотая кислота, гексахлорплатиновая кислота, хлорид железа (III), хромовая кислота, ванадат натрия, вольфрамат натрия, молибдат калия, и после высушивания применяют катализаторы как таковые или превращают их термической обработкой или химической сначала в другие соединения, например окиси или гидроокиси. Путем обработки с помощью восстановителей, например водорода, перед применением для реакции или во время реакции можно осуществлять частичное или полное превращение в металлы. В итоге сначала на носитель можно наносить соединения металлов, не содержащих родия, превращать эти соединения при необходимости термически или химически и затем, на второй стадии, пропитывать соединениями родия.

Содержание родия в катализаторе можно изменять в широких пределах. Оно составляет, например, 0,1-5 вес. %, особенно предпочтительно содержание 0,1-1 вес. %. Если к родию добавляют другие металлы или соединения металлов, то можно (в пересчете на металл) на 1 вес. ч. родия применять, например, 0,1-10 вес. ч. добавленных металлов или соединений металлов.

Может быть выгодным превращению хлорпроизводных углеводородов с водородом

дом в углеводороды и галоидированные водороды проводить в трубчатых реакторах и через неподвижно расположенный в реакционных трубах катализатор подавать газообразные исходные продукты. Реакционные трубы могут иметь длину 2-8 м и внутренний диаметр 20-55 мм. Можно использовать катализаторы с величиной зерен, например, 3-8 мм. При применении трубчатых реакторов теплоту реакции известным способом, например напорной водой, можно отводить и получать пар высокого давления.

Процесс можно проводить в трубчатых реакторах, и, например, с помощью воздушных холодильников теплоту реакции только частично отводить так, чтобы на выходе из реактора была более высокая температура, чем на входе в него. Температура входа реактора может составлять, например, 150°C и температура выхода - 350°C.

При непрерывном техническом проведении способа можно при работе с жидкими галоидированными углеводородами последние вводить в испаритель и при соответствующей температуре испарения пропускать водород через жидкие галоидированные углеводороды. Смесь из водорода и галоидированных углеводородов затем можно нагревать до температуры реакции и пропускать при этой температуре через катализатор. Газообразный продукт реакции можно охлаждать, например, до 20-50°C. Продукт реакции содержит непрореагировавший водород, образовавшийся углеводород и хлористый водород. Если водород содержит инертные газы, такие, как метан или азот, эти инертные газы содержатся в продукте реакции. Реакцию можно проводить так, чтобы за один проход галоидированные углеводороды полностью обменно разлагались. Может быть выгодным выбирать условия так, чтобы галогенводороды только частично, например до 70-90%, за один проход превращались. В этом случае из продукта реакции можно отделять непрореагировавшие галоидированные углеводороды. Можно, например, после охлаждения реакционного газа и сжатия непрореагировавшие хлоруглеводороды в жидкой фазе отделять и возвращать в реакцию так, чтобы в конце концов хлоруглеводороды полностью были превращены в не содержащие хлора углеводороды и хлористый водород. Можно, однако, из реакционных газов после сжигания и при необходимости после сжатия путем промывки органическим растворителем вымывать непревращенные хлоруглеводоро-

ды в противотоке и при регенерации моющего средства, например путем дистилляции, получать непревращенные хлоруглеводороды и возвращать их опять в процесс превращения.

Реакционный газ по предлагаемому способу содержит после отделения имеющихся непревращенных хлоруглеводородов водород, не содержащий хлора углеводороды и хлористый водород. Этот газ можно применять для химических реакций, при которых необходим хлористый водород. Хлористый водород можно известным способом, например промывкой водой, отделять и затем остаточный газ, состоящий из водорода и не содержащего хлора углеводорода, отдавать для дальнейшего применения или сжигания.

В предлагаемом способе при превращении хлорпроизводных углеводородов с водородом в качестве побочных продуктов могут образоваться небольшие количества хлорпроизводных углеводородов, которые имеют меньшее количество атомов хлора в молекуле, чем исходный продукт. Эти хлорпроизводные углеводороды можно отделять от реакционного газа и возвращать в процесс превращения для получения в итоге не содержащих хлора углеводородов. Иногда трудно (требуется много технических затрат) образовавшиеся в некоторых случаях в качестве побочных продуктов хлоруглеводороды, обладающие меньшим числом атомов хлора, чем исходный продукт, отделять от не содержащих хлора углеводородов и возвращать в процесс превращения. В подобных случаях может быть более выгодным путем выбора режима работы (давления, температуры, соотношения водород : хлорпроизводные углеводороды и производительности) избежать образования таких хлорпроизводных углеводородов, которые обладают меньшим числом атомов хлора в молекуле, чем исходный продукт.

В тех случаях, когда хлорированные углеводороды, обладающие меньшим числом атомов хлора в молекуле, чем исходный продукт, не образуются, применяемые хлорированные углеводороды частично или полностью могут обратно разлагаться. Если неполное превращение достигается за один проход, непревращенные хлорпроизводные углеводороды известным способом можно отделять от реакционного газа и возвращать в процессе превращения и таким образом они могут быть, в конце концов, полностью превращены. В тех случаях, когда отделение непревращенных хлор-

производных углеводородов затруднено, может оказаться более выгодным выбирать рабочий режим так, чтобы за один проход достигалось полное превращение в не содержащие хлора углеводороды.

Целесообразно применяемые для получения катализатора носители перед изготовлением катализаторов активизировать, например путем обработки водным или сухим хлористым водородом. Кроме того, может быть выгодно носители или катализаторы после нанесения родия активизировать путем обработки водным или сухим хлористым водородом и/или путем обработки гидроокислами щелочных или щелочноземельных металлов или солями щелочных или щелочноземельных металлов.

Катализаторы перед реакцией обменного разложения с галогенированными углеводородами можно активизировать высушиванием и/или обработкой водородом и/или обработкой смесями из водорода и хлористого водорода.

При первичном проведении реакции катализатор, содержащий родий в виде металла или соединения металла, можно загружать в реактор, затем промывать азотом освобождать его от кислорода, далее в водородном потоке нагревать его до температуры реакции или выше, например до 150-500°C, затем устанавливать температуру реакции в водородном потоке и начинать реакцию добавлением хлорпроизводных углеводородов. Хлорпроизводные углеводороды перед применением можно освобождать от растворенного кислорода и/или содержащейся в некоторых случаях воды. Имеющиеся, например, в перегонной колонне количества воды можно азеотропно удалять и из колонны в качестве бокового потока отводить не содержащие кислорода и воды хлорпроизводные углеводороды и применять их для реакции.

Если работают в отсутствие воды или фактически в безводных условиях, то в качестве материала для реакторов можно применять обычную сталь, так как в присутствии сухого хлористого водорода коррозия не появляется.

Предлагаемый способ отличается тем, что применяют высокоактивный катализатор, который, кроме того, удобен в эксплуатации. Способ можно проводить так, что выделения углерода на катализаторе вообще или фактически не происходит, чем обеспечивается высокая продолжительность эксплуатации катализатора (нет необходимости в частой регенерации катализатора).

Пример 1. Содержащий родий катализатор готовят следующим образом. Окись алюминия с величиной зерен приблизительно 5 мм пропитывают водным раствором хлоргидрата родия (III). Обработанный таким образом носитель из окиси алюминия высушивают и обрабатывают в водородном потоке в течение 2 час при 250°C. Готовый катализатор содержит 1 вес. % родия на носителе. 1 л катализатора помещают в реакционную трубу с внутренним диаметром 25 мм и длиной 2,5 м. Через катализатор пропускают 1 моль 1,2-дихлорпропана и 3,5 моль водорода в 1 час при нормальном давлении и температуре 180°C. Достигается полное превращение.

Продолжительность опыта 400 час. В течение этих 400 час уменьшения активности катализатора не наблюдали. Наблюдало полное превращение сполучением пропана и хлористого водорода.

Пример 2. Поступают аналогично примеру 1, но через катализатор пропускают смесь 4 моль 1,2-дихлорпропана и 14 моль водорода в 1 час. 95% применяемого 1,2-дихлорпропана превращается в пропан и хлористый водород, 5% 1,2-дихлорпропана не превращается. Не превращенный 1,2-дихлорпропан отделяют от реакционного газа и возвращают в реакцию.

Пример 3. Поступают аналогично примеру 1, но используют содержащий 0,1 вес. % родия катализатор, температура 180°C вместо 250°C. 98% применяемого 1,2-дихлорпропана превращается в смесь из пропилена, пропана и хлористого водорода. 2% 1,2-дихлорпропана не превращается, монохлорированные углеводороды не образуются.

Пример 4. Поступают аналогично примеру 1, но применяют 1 моль дихлорбутена. Происходит полное превращение в н-бутан и хлористый водород.

Пример 5. Процесс ведут по примеру 1, но применяют следующие катализаторы:

0,9 вес. % родия и 0,1 вес. % палладия на окиси алюминия,

0,9 вес. % родия и 0,1 вес. % платины на окиси алюминия;

0,9 вес. % родия и 0,1 вес. % золота на окиси алюминия,

0,9 вес. % родия и 0,1 вес. % никеля на окиси алюминия,

1 вес. % родия на литийалюминиевой шпинели. Получают такие же результаты, как в примере 1.

Пример 6. Поступают по примеру 3, но температура 350°C. Применяемый 1,2-дихлорпропан полностью превращается в хлористый водород и смесь из пропилена и пропана в соотношении приблизительно 2:1.

Пример 7. Поступают аналогично примеру 6, но используют катализатор, который содержит 0,1 вес. % родия, на активированном угле (величина зерен 4 мм). Применяемый 1,2-дихлорпропан полностью превращается в хлористый водород и смесь из пропилена и пропана. Продолжительность опыта 1000 час. В течение этого времени не было замечено уменьшения активности катализатора. Даже под конец опыта происходит полное превращение.

Пример 8. Поступают по примеру 1, но применяют 1-хлоргексан, который полностью превращается в н-гексан и хлористый водород.

Предмет изобретения

Способ получения парафиновых и олефиновых углеводородов с числом атомов углерода 3-6 путем гидрирования соответствующих хлоруглеводородов водородом при повышенной температуре в присутствии катализатора гидрирования с последующим выделением целевого продукта известными приемами, отличающийся тем, что, с целью повышения эффективности процесса, в качестве катализатора используют родий на носителе и процесс ведут при 180-350°C.

Составитель Н.Гозалова

Редактор О.Кузнецова Техред Е.Подурушина Корректор Л.Брахнина

Заказ 5757

Изд. № 1232

Тираж 529

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета Совета Министров СССР
по делам изобретений и открытий
Москва, 113035, Раушская наб. 4

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.